

=> D ALL

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN  
AN 1974-70345V [40] WPIX  
TI Phenol glycol ethers prodn. - by reacting a phenol with alkylene oxide in  
presence of trialkyl benzyl ammonium halide.

DC A41 E14  
PA (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

CYC 1

PI JP 49033183 B 19740905 (197440)\*

<--

PRAI JP 1969-24410 19690401

IC C07C043-26; C07C069-92; C07C087-46

AB JP 74033183 B UPAB: 19930831

The trialkyl benzyl ammonium halide is added to the reaction medium in  
amt. 0.001 to 0.1 mol. per mol. phenol and has the formula (I) where R1,  
R2 and R3 are 1-18C alkyl; R4 is H or lower alkyl, and X is Cl, Br or I.  
Typically (I) are triethyl benzyl ammonium chloride and trimethylbenzyl  
ammonium iodide; and the phenols include phenol, naphthol,  
hydroxyanthracene, hydroquinone, dihydroxynaphthalene,  
dihydroxyanthracene, cresol etc. The prod. is a useful raw material for  
polymer, synthetic resin or fibre prodn. and as an inter. in various  
organic syntheses.

FS CPI

FA AB

MC CPI: A01-E; E10-E02; E10-E04

⑤ Int. Cl. ⑤日本分類  
C 07 c 69/92 16 C 412  
C 07 c 87/46 16 C 624  
C 07 c 43/26 16 D 21  
13(9)G 41

⑨ 日本国特許庁

⑪特許出願公告

昭49-33183

⑫公告 昭和49年(1974)9月5日

発明の数 1

(全4頁)

特許公報

1

⑩フエノール類のグリコールエーテルの製造法

⑪特 願 昭44-24410

⑫出 願 昭44(1969)4月1日

⑬発明者 藤田泰宏

大竹市新町2の12の6

同 中村功

岩国市室の木町1の2の3

⑭出願人 三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関3の2の5 10

⑮代理人 弁理士 高橋政博

発明の詳細な説明

本発明はフエノール類とアルキレンオキシド類からフエノール類のグリコールエーテルを製造する方法、さらに詳しくは、フエノール類の各水酸基に1個ずつのアルキレンオキシドが付加したフエノールのグリコールエーテルを製造する方法に関する。

フエノール類のグリコールエーテルは繊維または樹脂などのポリマー原料として、また種々の有機合成化学における中間体として極めて有用な物質である。

フエノール類のグリコールエーテルの製造法として、無水または水性媒体中でアルカリ性触媒の存在下、フエノールとアルキレンオキシドとを反応させる方法は公知である。しかし、この場合の主生成物はフエノールのポリアルキレングリコールエーテルであり、フエノールの水酸基1個に対してアルキレンオキシド1個が付加したフエノール類のグリコールエーテルの収率が低いという欠点がある。また、フエノールと等モル量のエチレンオキシドを封管中、150℃で10時間以上反応させる方法、あるいはクレゾールとエチレンオキシドをナトリウムエチラートの存在下、アルコール溶媒中で反応させる方法などで対応するフエノール類のグリコールエーテルを得る方法も知

られている。しかしながら、これらの方法には、無触媒であるために反応速度が遅いという欠点、フエノールのポリアルキレングリコールエーテルが多量副生するという欠点、あるいは溶媒とエチレンオキシドとの反応によつてエチレンオキシドを浪費するという欠点があり、いずれも経済性に乏しい。さらに最近、水媒体中、水溶性中性アルカリ金属塩、またはアルカリ土類金属塩の存在下、20～130℃および10気圧以下の圧力下でフエノール類とアルキレンオキシドを反応させる方法(特公昭39-30272)も提案された。しかし特公昭39-30272の方法には、アルキレンオキシドと水との反応によるアルキレンオキシドの浪費という欠点のほかに、生成するフエノール類のグリコールエーテルが液体である場合には、エーテル化反応が水相と分離された油相中で進行するため、フエノール類のグリコールエーテルにさらにアルキレンオキシドが付加したフエノール類のポリアルキレングリコールエーテルを副生するという欠点がある。

本発明者はこれらの欠点を解決し、フエノール類の各水酸基に1個ずつのアルキレンオキシドが付加した高純度のフエノール類のグリコールエーテルを高収率で工業的に製造する方法について鋭意研究した結果、本発明の方法に到達した。すなわち、本発明はハロゲン化トリアルキルベンジルアンモニウム類の存在下でフエノール類とアルキレンオキシド類を反応させてフエノール類のグリコールエーテルを製造する方法である。

本発明の方法を実施することによつて、反応速度が増大し、副反応が抑制されて、所望フエノールのグリコールエーテルの収率が著しく向上する。

ハロゲン化トリアルキルベンジルアンモニウム類の使用量はフエノール類1モルに対し0.001ないし0.1モルが適当で、0.001モル以下の場合は反応速度は遅く、また収率は悪いため好ましくなく、また0.1モル以上使用すると副反応によ

2

られている。

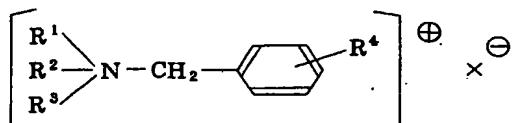
しかしながら、これらの方法には、無触媒であるために反応速度が遅いという欠点、フエノールのポリアルキレングリコールエーテルが多量副生するという欠点、あるいは溶媒とエチレンオキシドとの反応によつてエチレンオキシドを浪費するという欠点があり、いずれも経済性に乏しい。さらに最近、水媒体中、水溶性中性アルカリ金属塩、またはアルカリ土類金属塩の存在下、20～130℃および10気圧以下の圧力下でフエノール類とアルキレンオキシドを反応させる方法(特公昭39-30272)も提案された。しかし特公昭39-30272の方法には、アルキレンオキシドと水との反応によるアルキレンオキシドの浪費という欠点のほかに、生成するフエノール類のグリコールエーテルが液体である場合には、エーテル化反応が水相と分離された油相中で進行するため、フエノール類のグリコールエーテルにさらにアルキレンオキシドが付加したフエノール類のポリアルキレングリコールエーテルを副生するという欠点がある。

本発明者はこれらの欠点を解決し、フエノール類の各水酸基に1個ずつのアルキレンオキシドが付加した高純度のフエノール類のグリコールエーテルを高収率で工業的に製造する方法について鋭意研究した結果、本発明の方法に到達した。すなわち、本発明はハロゲン化トリアルキルベンジルアンモニウム類の存在下でフエノール類とアルキレンオキシド類を反応させてフエノール類のグリコールエーテルを製造する方法である。

本発明の方法を実施することによつて、反応速度が増大し、副反応が抑制されて、所望フエノールのグリコールエーテルの収率が著しく向上する。

り収率は低下し、またフェノールのポリアルキレングリコールの生成は多くなり、本発明方法の目的であるフェノールの水酸基1個に対してアルキレンオキシドが1個付加したフェノールのグリコールエーテルの生成率が低下するため好ましくない。

本発明方法で使用されるハロゲン化トリアルキルベンジルアンモニウム類とは、一般式



(但し、式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は炭素数1ないし18有するアルキル基を表わし、これらは同種または異種のアルキル基であつてもよい。R<sup>4</sup>は水素原子または低級アルキル基を示す。×は塩素、臭素またはヨウ素である。)

で表わされるものであり、通常工業的には塩化トリエチルベンジルアンモニウム、ヨウ化トリメチルベンジルアンモニウム、臭化トリプロピルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、塩化トリプロピルベンジルアンモニウム、塩化ジメチルドデシルベンジルアンモニウム、塩化ジエチルヘキサデシルベンジルアンモニウム、臭化メチルエチルオクタデシルベンジルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリエチルP-メチルベンジルアンモニウムが適当である。

本発明において使用されるフェノール類は単核または多核の1価または多価フェノール類であつて、これら核置換導体も含まれる。たとえば、フェノール、ナフトール、ヒドロキシアントラセン、ヒドロキノン、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセン、クレゾール、クロルフェノール、ブロムフェノール、ニトロフェノール、ペンタクロルフェノール、ジメチルヒドロキノン、ジクロルヒドロキノン、ジヒドロキシジフェニル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

本発明において用いられるアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、ブロビレンオキシド、ブチレンオキシドなどである。アルキレンオキシドの使用量は原料フェノール類に対する理論量の

80ないし120モル%が適当である。アルキレンオキシドは溶媒に溶解して供給されるか、または加圧、冷却などの手段によつて液化して供給される。また、場合によつてはガス状で反応系に供給することもできる。

また、本発明の方法は、不活性媒体の存在下または不存在下で実施されるが、不活性媒体の存在は本発明方法の必須要件ではない。不活性媒体としては本発明の実施条件下で本反応に不活性であることが必要で、この目的にはニトリル類、エーテル類、ケトン類、エステル類、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類およびニトロ炭化水素から選ばれた不活性溶剤の単独もしくはこれら2種以上の混合物が主として用いられる。このような不活性溶剤として、具体的にはたとえば、アセトニトリル、ブロビオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル、ジエチルエーテル、エチルブチルエーテル、ジブチルエーテル、ジフエニルエーテル、アニソール、エチレングリコール、ジメチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブロビオノ酸メチル、酪酸エチル、安息香酸メチル、アーブチロラクトン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、キシレン、ジブロピルベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ブロムベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼンなどが挙げられる。また、本反応で生成するフェノール類のアルキレングリコールエーテルも分散剤または溶剤として用いることができる。

本発明を実施するにあたり、反応温度は80ないし200℃、好ましくは100ないし180℃であり、反応時間は0.5ないし5時間である。反応は一般に反応混合物の沸点以上の温度で実施されるので、反応系を液相に保つために窒素または40その他の不活性ガスで加圧するが好ましい。

生成するフェノール類のアルキレングリコールエーテルは該エーテルが液体の場合は蒸留により、また固体の場合は遠心分離、沪過または傾搾などの公知の方法で反応生成物から分離される。

次に本発明の方法を実施例をあげて具体的に説明する。

実施例 1

エノール 100 重量部、塩化トリエチルベンジルアンモニウム 2.5 重量部、および液状エチレンオキシド 4.5 重量部を攪拌機を備えたステンレス製オートクレーブに投入し、オートクレーブ内の空気を窒素で置換したのち、さらに窒素で 1.5 kg/cm<sup>2</sup> に加圧する。攪拌しながら反応混合物を 140℃ に加熱し、1 時間反応させた。反応終了後、オートクレーブを冷却し、反応生成物を精留して、エチレングリコールモノフェニルエーテル (bp 134℃ / 1.8 mmHg) 13.5 重量部を分取した。収率は 9.3% であった。

比較例 1

実施例 1 の方法において、塩化トリエチルベンジルアンモニウムの代りにトリエチルアミン 1.2 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様に実施した。この場合、エチレングリコールモノフェニルエーテルの収率は 7.4% であった。

実施例 2~9

表 1 に示すハロゲン化トリアルキルベンジルアンモニウム類を用い、液状エチレンオキシド 4.8 重量部および溶媒としてメチルイソブチルケトン 25.0 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様に実施し、表 1 の結果を得た。

表 1

実施例	ハロゲン化トリアルキルベンジルアンモニウム類	重量部	エチレングリコールモノフェニルエーテルの収率%
2	ヨウ化トリメチルベンジルアンモニウム	6.9	9.6
3	臭化トリプロピルベンジルアンモニウム	7.5	9.6
4	塩化トリエチルベンジルアンモニウム	6.8	9.5
5	塩化トリブチルベンジルアンモニウム	7.7	9.6
6	塩化ジメチルドデシルベンジルアンモニウム	8.4	9.6
7	塩化ジエチルヘキサデシルベンジルアンモニウム	9.6	9.5
8	臭化メチルエチルオクタデシルベンジルアンモニウム	10.2	9.5
9	塩化トリブチルベンジルアンモニウム	3.9	
	臭化トリエチルベンジルアンモニウム	3.4	9.6

※ 使用したエノールに対するモル%

比較例 2

実施例 4 の方法において塩化トリエチルベンジルアンモニウムの代りにトリエチルアミン 2.8 重量部を用いた以外は実施例 4 と同様に反応を行なつた。この場合エチレングリコールモノフェニルエーテルの収率は 7.2% であった。

実施例 10

P-クレゾール 2.5 重量部、n-ヘキサン 40.25.0 重量部、塩化トリエチルベンジルアンモニウム 1.3 重量部および液状エチレンオキシド 1.1 重量部を用いて実施例 1 と同様な方法で反応を行なつた。反応生成物を吸引沪過してエチレングリコールモノ-P-トリルエーテルの結晶 3.2 重量

部を得た。この結晶の融点は44～45℃で、バイルシュタインズ・ハンドブック・デル・オルガニツシェ・ヘミー( *Beilsteins Handbuch der Organische Chemie* )記載の値と一致した。

## 実施例 11

4-オキシ安息香酸メチルエステル100重量部、ジブチルエーテル200重量部、塩化トリエチルベンジルアンモニウム3.0重量部および液状エチレンオキシド30重量部を用いて実施例1と同様な方法で反応を行なつた。反応生成物を吸引<sup>10</sup>沪別し、結晶として4-( $\beta$ -オキシエトキシ)安息香酸メチルエステルを原料4-オキシ安息香酸メチルエステルに対し、94%の収率で得た。この結晶の融点は64～65℃でバイルシュタインズ・ハンドブック・デル・オルガニツシェ・ヘミー( *Beilsteins Handbuch der Organische Chemie* )記載の値と一致した。

## 実施例 12

ヒドロキノン100重量部、ベンゼン200重量部、塩化トリエチルベンジルアンモニウム12重量部および液状エチレンオキシド80重量部を用い40分間反応を行なつた以外は、実施例1と同様に反応を行なつた。1,4-ビス-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの結晶175重量部を得た。この結晶の融点は104～105℃である。<sup>25</sup>

## 実施例 13

2,2-ジ-(4-ヒドロキシエニル)プロパン100重量部、アセトニトリル300重量部、塩化トリエチルベンジルアンモニウム5重量部お

よび液状エチレンオキシド43重量部を用いて、実施例1と同様な方法で反応を行ない、2,2-ジ-(4- $\beta$ -ヒドロキシエトキシエニル)プロパンの針状結晶を96%の収率で得た。この物質の融点は112℃で特公昭39-30272の実施例16記載の物質の融点と一致した。

## 実施例 14

溶媒としてクロロホルム300重量部を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。その結果、2,2-ジ-(4- $\beta$ -ヒドロキシエトキシエニル)プロパンを96%の収率で得た。

## 実施例 15

フェノール100重量部、酢酸エチル300重量部、塩化トリメチルベンジルアンモニウム5.0重量部、液状プロピレンオキシド63重量部を用いて実施例1と同様な方法で反応を行ない、プロピレングリコール- $\alpha$ -フェニルエーテル(bp 69℃/0.5mmHg)を95%の収率で得た。

## ⑦特許請求の範囲

1 ハロゲン化トリアルキルベンジルアンモニウム類の存在下でフェノール類とアルキレンオキシド類を反応させてフェノール類のグリコールエーテルを製造する方法。

## ⑧引用文献

ドイツ特許 1150092  
米国特許 3221032